

09/926,671

PCT/JP01/02885

日 本 国 特 許 庁

03.04.01

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月21日

REC'D 15 JUN 2001

WIPO

PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-045276

出 願 人  
Applicant(s):

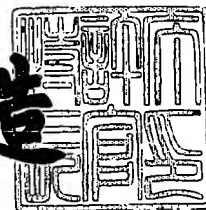
日本真空技術株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3037379

特 2001-045276

【書類名】 特許願

【整理番号】 K000335

【提出日】 平成13年 2月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 村上 裕彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 田中 千晶

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 平川 正明

【特許出願人】

【識別番号】 000231464

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060025

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル703

【弁理士】

【氏名又は名称】 北村 欣一

【選任した代理人】

【識別番号】 100092381

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル70

特2001-045276

3

【弁理士】

【氏名又は名称】 町田 悦夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-101478

【出願日】 平成12年 4月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012449

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質SOG膜の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得ることを特徴とする多孔質SOG膜の作製方法。

【請求項2】 前記有機シランが加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤が陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の多孔質SOG膜の作製方法。

【請求項3】 前記有機シランがTEOS、TMOSであり、界面活性剤がラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどのハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1または2記載の多孔質SOG膜の作製方法。

【請求項4】 前記有機シラン1モルに対して、水8～15モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ0.5～1.5モル、界面活性剤0.1～0.4モルを用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔質SOG膜の作製方法。

【請求項5】 有機シランと、水と、アルコールと、酸またはアルカリとを混合し、さらに界面活性剤を添加した有機シラン液を半導体基板上にスピニングし、加熱処理して、該水、アルコール、界面活性剤を蒸発せしめることにより多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得ることを特徴とする多孔質SOG膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質SOG膜の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの分野において銅(Cu)配線が導入されると共に、配線構造や層間絶縁膜などについての研究開発が行われている。Cu配線を用いるだけでは配線遅延を効果的に減少することが困難であるため、半導体プロセスにおいて層間絶縁膜として低比誘電率酸化物膜( $\text{SiO}_2$ 膜)を用い、さらに比誘電率の低い膜を得るという観点から、この酸化物膜を多孔質にすることが提案されている。例えば、従来のSOG(spin on glass)の塗布法を利用して、無機SOGのシリル化により低比誘電率の多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を形成することが提案されている。また、プラズマCVDを利用し、有機シランを用いてプラズマ重合し、低比誘電率の $\text{SiO}_2$ 膜を形成することも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法による $\text{SiO}_2$ 膜の形成後に、CVDプロセスなどの半導体プロセスにおいてその上にさらに膜を積層させると、比誘電率が上昇してしまうという問題がある。無機SOGを用いて形成した多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜の場合は、空孔の径が大きくなり過ぎてしまい、微細な細孔を形成して比誘電率を低い値にすることが困難であること、また、有機シランを用いて形成した $\text{SiO}_2$ 膜の場合は、膜質の点で十分でなく、また、耐熱温度が低い(450℃以下)という問題もある。

【0004】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消するものであり、低比誘電率の層間絶縁膜であって、この層間絶縁膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SOG膜の作製方法を提供することを課題とする。

【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、層間絶縁膜の比誘電率は低い程好ましいという観点から、スピコート法により低比誘電率の多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得るために、各種材料を選択し、好適な材料および反応条件を見出すべく鋭意開発を行ってきた。その結果、有機シランを用いる反応系に界面活性剤を添加することにより、比誘電率が低く、膜形成後の半導体プロセスにおいて積層膜を形成しても比誘電率に変化のない多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得ることに成功し、本発明を完成させるに至った。

## 【0006】

本発明の多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜作製方法は、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得ることからなる。有機シランは、TEOS（テトラメチルオルソシリケート）、TMOS（テトラメトキシシラン）などのような加水分解可能な有機オキシシランであり、界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、特にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、 $n$ -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、またはメチルドデシルペンシルトリメチルアンモニウムクロライドなどのようなハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤であることが好ましい。

## 【0007】

各原料の使用量は、有機シラン1モルに対して、水8～15モル、酸加水分解またはアルカリ加水分解のための酸やアルカリ0.5～1.5モル、界面活性剤0.1～0.4モルを用いることが好ましい。水が8モル未満であると得られる膜の比誘電率が小さくならず、15モルを超えると $\text{SiO}_2$ の固体が析出する。酸やアルカリが0.5モル未満であると所定の反応が進行せず、1.5モルを超えると反応系が固まってしまう。界面活性剤が0.1モル未満であると得られる

膜の比誘電率は高くなり、0.4モルを超えると膜質が悪くなる。なお、アルコールは、反応液全体の濃度を調整するために添加されるものであり、反応液の粘性に応じて、塗布しやすいように、その量を調節して添加される。

#### 【0008】

また、本発明の多孔質SiO<sub>2</sub>膜の作製方法は、有機シランと、水と、アルコールと、酸またはアルカリとを含み、さらに界面活性剤を含む有機シラン液を半導体基板上にスピコートし、加熱処理して、該水、アルコール、界面活性剤を蒸発せしめることにより層間絶縁膜としての多孔質SiO<sub>2</sub>膜を得ることからなる。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の多孔質SiO<sub>2</sub>膜作製方法は、上記したように、有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、これを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付することにより得た液に界面活性剤を添加したものを、半導体基板上に塗布し、界面活性剤の存在下で加熱して、水、アルコール、界面活性剤を蒸発させながら、また、反応系にその他の有機物質などが含まれている場合にはその物質を取り除くことにより、多孔質SiO<sub>2</sub>膜を作製するものである。界面活性剤が蒸発するにつれて、膜内に多数の空隙部分が生じ、かくして多孔質となる。

原料シランとしては、上記したような分解可能な有機オキシシランであれば、特に制限されることなく用いられる。アルコールとしては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒であれば、特に制限されることなく用いられる。加水分解は、酸による加水分解であってもアルカリによる加水分解であってもよく、その加水分解のために、硝酸や塩酸などの無機酸、ギ酸などの有機酸、アンモニアなどのアルカリを用いることができる。界面活性剤としては、上記したようなハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム系陽イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。その他の界面活性剤として、例えばジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、ジエチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルアンモニウムブロマイド、アリルジブチルドデシルアンモニウムブロマイド、ジエチルアセトニルドデシルアンモニウムクロ

ライドなどを用いることもできる。

#### 【0010】

上記原料の使用量は、上記したように、原料有機シラン1モルに対して、水については8～15モルであり、酸やアルカリについては0.5～1.5モルであり、界面活性剤については0.1～0.4モルであることが好ましい。この界面活性剤の使用量と加熱処理条件とを適宜選択することにより、所望の比誘電率を有する $\text{SiO}_2$ 膜を選択的に作製することが可能である。

#### 【0011】

上記したようにして得られた有機シラン液を半導体基板上に通常のスピンコート法などの塗布方法により塗布し、次いで公知の赤外線加熱炉などを用いて加熱処理し、水-アルコール系溶媒、および界面活性剤その他の有機物質などを蒸発せしめ、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を作製する。この場合の加熱処理条件は、該溶媒および界面活性剤などを蒸発せしめ、多孔質膜を得ることができる条件であれば、特に制限はない。比誘電率の低い多孔質膜を得るためには、好ましくは、空气中で200～350℃程度の温度で処理して主として溶媒を蒸発せしめ、次いで、例えば $100 \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 程度の真空中、界面活性剤その他の有機物質などを蒸発させることのできる温度（例えば、250～500℃）で、得られる多孔質膜の構造が破壊されない時間の間処理すればよい。

#### 【0012】

このようにして得られた多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜について、アルミ電極などの電極を蒸着して比誘電率を測定すると、本発明の目的に合った多孔質SOG膜が得られていることが分かる。すなわち、比誘電率が低く、また、SOG膜形成後の半導体プロセスにおいて膜を積層させても比誘電率の上昇がほとんどない層間絶縁膜が得られる。

#### 【0013】

上記したように、好ましくはTEOS、TMOSなどの有機シランを用いると、例えば空隙率60%以上の低比誘電率の層間絶縁膜を作製することが可能である。空隙率が高くなるに従って、例えば80%程に達すると、絶縁膜を構成する材料の物性に基づく比誘電率に対する寄与は少なくなり、空気が支配的になるた



め、低比誘電率の層間絶縁膜が得られるのである。このような観点から、有機シランの代わりに加水分解可能なアルコキシドを用いても、有機シランの場合と同様に、低比誘電率層間絶縁膜としての多孔質膜を作製することができる。このようなアルコキシドとしては、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの周期表4A族に属するTi、Zrなどのアルコラートが用いられ得る。

## 【0014】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

## (実施例1)

多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜作製のための反応液を調製する原料として、TEOS1モルに対して、硝酸0.7モル、 $\text{H}_2\text{O}$ 12モル、エタノール15モル、所定量の界面活性剤を用い、多孔質SOG膜用の $\text{SiO}_2$ 液を調製した。界面活性剤として、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド（関東化学（株）製、商品名：CTAC1）を、TEOS1モルに対して0.1、0.15、0.2、0.25モル添加して、塗布液を調製した。半導体基板（試料番号A～H）上に各塗布液を3000回転/分の条件でスピコートした。公知の赤外線加熱炉を用いて、塗布された各基板を表1に示すように、最初、空气中、200～400℃で処理し、次いで $100 \sim 10^{-5}$ Paの雰囲気中、400℃で焼成処理し、多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を得た。この場合、最初の処理温度200℃から次工程の処理温度400℃へと昇温する時間を60分とし、その他の場合も同じ昇温速度とした。この昇温速度は特に制限される訳ではないが、得られた膜の膜質について、膜荒れが少なく、リーク電流も小さな値となるような範囲であればよい。また、真空焼成中の保持時間は膜構造の破壊が生じない範囲であればよく、本実施例では30分間保持して焼成した。

## 【0015】

このようにして得られた多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜について、アルミ電極を蒸着した後、HP社製比誘電率測定装置(RF IMPEDANCE ANALYZER 4191A)を用いて比誘電率を測定した。得られた比誘電率を表1に示す。

【0016】

【表1】

試料番号	最初の加熱 処理(℃)	次工程の加 熱処理(℃)	界面活性剤/TE OS(モル比)	比誘電率 ( $\epsilon/\epsilon_0$ )
A	200	400	0.1	3.8
B	200	400	0.15	3.2
C	200	400	0.2	2.0
D	200	400	0.25	1.5
E	250	400	0.25	1.5
F	300	400	0.25	2.5
G	350	400	0.25	3.2
H	400	400	0.25	4.1

【0017】

表1から明らかなように、空气中200～350℃で処理し、次いで低真空中400℃で処理した場合、1.0～4.0の範囲内の低い比誘電率を有するSOG膜が得られた。また、得られたSOG膜は、該膜の形成後にその上にさらに膜を積層させた場合も、比誘電率の上昇がほとんどなかった。

【0018】

上記実施例に従って基板上に多孔質SOG膜を作製した場合と、従来技術（無機SOGのシリル化による方法）により基板上に多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜を作製した場合とについて、走査型電子顕微鏡（SEM）によりその断面写真（図1）をとり、各多孔質膜の膜質状態を観測した。このSEM像から、従来膜の場合、大きな径の空孔（数nm～数十nm）が観測されたが（図1(A)）、本発明のSOG膜では極めて小さな空孔であり、実際、SEM観測できない1nm以下の空孔であることがわかる（図1(B)）。

【0019】

また、界面活性剤として、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドの代わりにラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（花王(株)製、商品名：コータミン24P）を使用した場合も、上記と同様な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(A) 従来技術に従って得られた多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真。

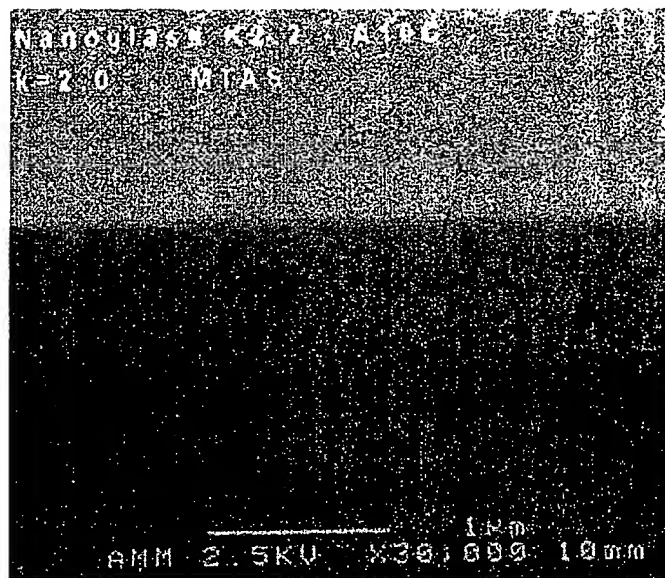
(B) 本発明に従って得られた多孔質膜の断面についての走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真。

特2001-045276

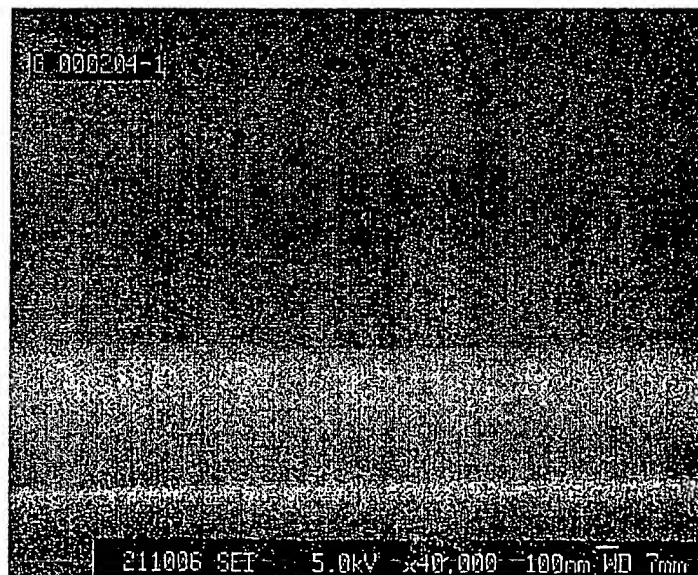
【書類名】 図面

【図1】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低比誘電率の層間絶縁膜であって、この膜形成後のCVDプロセスなどによりその上にさらに膜を積層させても、比誘電率が変化しない多孔質SiO<sub>2</sub>膜の作製方法の提供。

【解決手段】 有機シランと、水と、アルコールとを含む有機シラン液を用い、該有機シランを酸加水分解またはアルカリ加水分解に付し、界面活性剤の存在下で加熱処理することにより多孔質SiO<sub>2</sub>膜を得る。

【選択図】 図1

特2001-045276

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
氏 名 日本真空技術株式会社